

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-002932

(43)Date of publication of application : 09.01.1996

(51)Int.Cl.

C03B 20/00

C30B 15/10

C30B 29/06

(21)Application number : 06-159602

(71)Applicant : SHINETSU QUARTZ PROD CO LTD

(22)Date of filing : 20.06.1994

(72)Inventor : KENMOCHI KATSUHIKO

## (54) QUARTZ GLASS CRUCIBLE AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce a quartz glass crucible having high heat-resistance to cause little melting loss and durable to the use over a long period and useful for the pulling-up of silicon single crystal by forming a coating film or a solid solution layer containing a crystallization promoting agent on the inner surface of a quartz glass crucible.

**CONSTITUTION:** This quartz glass crucible is produced by coating the inner surface of a quartz glass crucible with a solution produced by dissolving a compound of a group 2a element such as magnesium, strontium, calcium or barium as a crystallization promoting agent in water containing  $\geq 20\text{wt.}\%$  of an alcohol and drying the coating solution to form a coating layer containing  $1\text{--}100\mu\text{g}$  of the group 2a element per  $1\text{cm}^2$  of the layer. As an alternative method, a quartz glass crucible having a solid solution layer containing  $0.1\text{--}2\text{wt.}\%$  of a group 3b element in the inner surface layer of  $0.5\text{--}1\text{--mm}$  thick is produced by supplying high-purity silica powder in a rotating mold to form a filled layer of silica powder, melting the powder by heating with an arc and, at the same time, supplying a crystallization promoting agent consisting of silica powder doped with aluminum element as a group 3b element and melting and distributing the doped powder.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-2932

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 20/00				
C 3 0 B 15/10				
29/06		9261-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願平6-159602	(71) 出願人	000190138 信越石英株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目22番 2 号
(22) 出願日	平成 6 年(1994) 6 月20日	(72) 発明者	剣持 克彦 福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越 石英株式会社石英技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 服部 平八

(54) 【発明の名称】 石英ガラスルツボとその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 石英ガラスルツボ内表面の深さ 1 mm以内に結晶化促進剤の塗布膜または固溶層が存在することを特徴とする石英ガラスルツボおよび前記石英ガラスルツボの製造方法。

【効果】 本発明の石英ガラスルツボを用いてシリコン単結晶の引上げを行うと、ルツボ内表面に結晶層が形成され、耐熱性が向上し、例えば減圧下でシリコン単結晶の引上げを行っても、内表面が荒れず、平滑さが維持され、結晶化率よく長時間の引上げができる。しかも前記本発明の石英ガラスルツボの製造方法はその内表面に 2 a 族元素の塗布膜または 3 b 族元素の固溶層を形成するという簡便な方法であり工業的に有利な製造方法である。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 石英ガラスルツボ内表面の厚さ 1 mm 以内に結晶化促進剤含有塗布膜または固溶層が形成されていることを特徴とする石英ガラスルツボ。

【請求項 2】 結晶化促進剤が 2 a 族元素または 3 b 族元素であることを特徴とする請求項 1 記載の石英ガラスルツボ。

【請求項 3】 2 a 族元素がマグネシウム、ストロンチウム、カルシウムまたはバリウムであることを特徴とする請求項 2 記載の石英ガラスルツボ。

【請求項 4】 3 b 族元素がアルミニウム元素であることを特徴とする請求項 2 記載の石英ガラスルツボ。

【請求項 5】 ルツボの内表面に形成された塗布膜が 1 c m<sup>2</sup> 当り 2 a 族元素を 1 ～ 1 0 0 μ g の範囲で含有することを特徴とする請求項 1 記載の石英ガラスルツボ。

【請求項 6】 ルツボ内表面に形成された厚さ 0. 5 ～ 1 mm の固溶層中の 3 b 族元素濃度が 0. 1 ～ 2 重量% の範囲であることを特徴とする請求項 2 記載の石英ガラスルツボ。

【請求項 7】 2 a 族元素化合物の溶液をルツボ内表面に塗布し、乾燥することを特徴とする石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項 8】 2 a 族元素化合物の溶液が 2 a 族元素化合物をアルコール 2 0 重量% 以上を含む水に溶解した溶液であることを特徴とする請求項 7 記載の石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項 9】 高純度シリカ粉を回転する型内に供給しシリカ粉充填層を形成し、それをアーク加熱で溶融すると共に、3 b 族元素ドーブトシリカ粉を供給し溶融・散布させ厚さ 0. 5 ～ 1 mm の層に 3 b 族元素を固溶させることを特徴とする石英ガラスルツボの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、シリコン単結晶を長時間引上げることができる石英ガラスルツボとその製造方法、さらに詳しくはマルチ引上げ法や連続充填引上げ法等でシリコン単結晶を長時間に亘って引上げることができる大口径石英ガラスルツボおよびその製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 近年、シリコンウエーハの大口径化に伴い、単結晶引上用石英ガラスルツボの口径も 1 8 インチ（4 5 7. 2 mm）から 2 2 ～ 2 4 インチ（5 5 8. 8 ～ 6 0 9. 6 mm）と大きくなりそれが今日では主流となりつつある。前記単結晶引上用石英ガラスルツボの内表面は、シリコン溶融液に接し、シリコンと反応し溶解したり、あるいは外部のカーボンヒーターからの熱をシリコン融液に伝熱する機能を有している。この単結晶引上用石英ガラスルツボの大口径化に伴い、ルツボの内壁が単結晶から離れその熱負荷が大きくなり、例えば 8 イ

ンチ結晶の引上げには 6 インチ結晶の時より接湯面の温度が 5℃ 以上高くなり、ルツボ内表面の溶損速度は 5 割増し以上となる等、溶損量が増え、ルツボ内表面が荒れ、ルツボの長期使用が困難となり、単結晶のコスト高を招いていた。こうした問題点を解決するため、ルツボの内表面を炭化物やチッ化物のセラミックスで被覆する方法が特開平 1-1 4 1 7 0 号公報で、また石英ガラスにクリストバライトを混入したいわゆるガラスセラミックスルツボが特開平 5-2 4 8 7 0 号公報で提案された。しかしながら、前者のルツボは単結晶の引き上げ時に被覆セラミックスが剥離し、満足のいく溶損量の低減を図ることができなかった。また後者のルツボにおいては溶損量が従来のルツボとほとんど変わるところがないという欠点があった。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】 こうした現状に鑑み、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、ルツボ内表面をその使用時に結晶化させることにより石英ガラスルツボの溶損量を少なくできることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、

【0004】 本発明は、溶損量が少なく長時間の使用に耐える石英ガラスルツボを提供することを目的とする。

【0005】 また、本発明は、ルツボの使用時に内表面が結晶化する耐熱性の高い石英ガラスルツボを提供することを目的とする。

【0006】 さらに、本発明は、耐熱性の高い石英ガラスルツボの製造方法を提供することを目的とする。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成する本発明は、石英ガラスルツボ内表面の厚さ 1 mm 以内に結晶化促進剤含有塗布膜または固溶層が形成されていることを特徴とする石英ガラスルツボおよび該ルツボの製造方法に係る。

【0008】 上記結晶化促進剤とは、ルツボがシリコン融液と接触した時ルツボ内表面に結晶を生成させる結晶化剤をいい、2 a 族元素または 3 b 族元素からなる。前記 2 a 族元素としては、マグネシウム、ストロンチウム、カルシウムまたはバリウムが挙げられ、また 3 b 族元素としてはアルミニウムが挙げられる。前記結晶化促進剤はルツボ内表面に塗布膜または固溶層として存在する。

【0009】 上記結晶化促進剤が 2 a 族元素の場合には、その化合物の溶液をルツボ内表面に 2 a 族元素濃度が塗布膜 1 c m<sup>2</sup> 当り 1 ～ 1 0 0 μ g、好ましくは 1 0 ～ 5 0 μ g の範囲となるように塗布して塗布膜を形成する。これにより単結晶引上げの加熱時に前記 2 a 族元素がルツボ内部に拡散浸透し深さ 0. 5 ～ 1 mm の範囲に結晶層を形成し、ルツボ内壁の溶損量を少なくし、ルツボの長時間の使用を可能とする。2 a 族元素の存在量が前記範囲未満では結晶の生成が少なく効果がなく、また

10

20

30

40

50

前記範囲以上では結晶が多過ぎ、シリコン単結晶の引上げ中に該結晶が剥離し、単結晶の結晶化率を低下させる。

【0010】上記2a族元素化合物としては水に溶ける硝酸塩または炭酸塩がよく、これを水、好ましくはアルコールを20重量%以上含む水に溶解した塗布液が好適である。前記アルコールとしては、メチルアルコールまたはエチルアルコールを挙げることができる。

【0011】また、結晶化促進剤が3b族元素の場合には、前記元素を含む塗布液で塗布しても加熱による拡散浸透が起こらないため、固溶状態で層中に存在させるのがよい。固溶層としては、例えば特開平1-148718号公報に記載するように、回転する型内にシリカ粉末をルツボ状に充填しそれを溶融すると同時に、ゾルゲル法で得られた高純度のゾルゲルシリカ粉にドープした3b族元素ドープトシリカ粉をルツボ内に供給し、それをルツボ内表面上に溶融・飛散させ形成した0.5~1mmの厚さの透明層とするのがよい。前記透明層に0.1~2重量%の範囲で3b族元素が存在するとシリコン単結晶の引上げ等の加熱時に結晶層が形成されルツボ内壁の溶損量が少なくなる。3b族元素としてはアルミニウムが好適である。前記固溶層中の3b族元素が前記範囲以下では結晶の形成が少なく効果がなく、また前記範囲を超える量であると、結晶が多過ぎルツボとの熱膨張率の差による剥離が起こり、シリコン単結晶の結晶化率を阻害する。

【0012】本発明の石英ガラスルツボを用いてシリコン単結晶の引上げを行うと、約1400℃でルツボ内表面に結晶層が形成され、その耐熱性によりルツボ内壁の平滑さが維持され例えばマルチ引上げ法や連続充填法等の長時間の引上げによっても溶損することが少なくてすむ。

【0013】

【実施例】以下に実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0014】実施例1

配合成分	配合量 (g)
硝酸バリウム	0.45
エチルアルコール	25
純水	75

【0017】

【発明の効果】本発明の石英ガラスルツボは、その使用時にルツボの内側に結晶層が形成され、耐熱性が向上し、例えば減圧下でシリコン単結晶の引上げを行って

シリコンテトラエトキシドを主原料として塩化アルミニウムの水溶液を加え、濃度とPHを調節しながら、シリカゾルを作った。これを1,000℃で焼成後、粉碎整粒して平均粒径125μmの、重量濃度で1%のアルミニウム元素を含む二酸化珪素粉を得た。高純度天然水晶粉を垂直軸の周りに回転するモールド中に成型し、内面から電気アークで加熱して口径が18インチの石英ガラスルツボ基体を製造し、引き続いてアーク火炎中に、前記アルミニウムドープ二酸化珪素粉を徐々に供給してルツボ基体の内側に1mmの厚さの石英ガラス層を形成した。該ガラス層はわずかに白濁しているが強固に基体に融着した石英ガラス層であった。このルツボを用いてシリコン単結晶を引上げたところ、アルミニウム元素がドープされている厚さ(1mm)だけ結晶化し、このため溶融シリコンに殆ど溶けなかった。多結晶シリコンを追加し再び結晶を引上げる操作を繰り返す、いわゆるマルチ引上げ法を用いて10回の引上げが実施できた。

【0015】実施例2

口径が18インチの高純度石英ガラスルツボに、表1に示した配合の溶液を徐々に注ぎ入れた。この時、ルツボを回転軸の傾きを変えながら回転して、いわゆるごますり運動させて、内表面全体に溶液を塗布した。溶液は始めは透明であるが乾燥する前にわずかに濁っていた。空気中の炭酸ガスと反応して炭酸バリウムに一部変化するためと思われる。このまま温風を送り込みながら石英ガラスルツボのごますり運動を続けて完全に乾燥させ、バリウム元素を内表面にもつ石英ガラスルツボを作成した。塗布量は1cm<sup>2</sup>当り50μgであった。このルツボに多結晶シリコン塊を入れた後加熱してシリコンを溶融し、融液からシリコン単結晶を引上げた。10回のマルチ引上げ法を実施することができた。後にルツボの内表面を観察したところ、0.8mmの厚さの厚い結晶層が内面全体を覆っており、ルツボ全体の厚みも殆ど減少していなかった。

【0016】

【表1】

も、内表面が荒れず、平滑さが維持される。前記本発明の石英ガラスルツボはその内表面に2a族元素含有塗布膜または3b族元素含有固溶層を形成するという簡便な方法で製造でき、工業的に有利な製造方法である。